

Title	Exciton Harvesting in Ternary Blend Polymer Solar Cells( Digest_要約 )
Author(s)	Wang, Yanbin
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2014-09-24
URL	<a href="http://dx.doi.org/10.14989/doctor.k18593">http://dx.doi.org/10.14989/doctor.k18593</a>
Right	許諾条件により本文は2015/09/24、2015/10/1に公開 (2015/08/24要約公表に一端変更)
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	ETD

京都大学	博 士（工学）	氏 名	王 艶 賓
論文題目	Exciton Harvesting in Ternary Blend Polymer Solar Cells (3 元ブレンド型高分子太陽電池における励起子捕集)		
(論文内容の要旨)			
<p>高分子薄膜太陽電池の研究開発は、これまで主に電子供与性 (D) 高分子材料と電子受容性 (A) 材料からなる 2 元ブレンド薄膜を用いて進められてきた。すでに 10%を超える光電変換効率が達成されているが、さらなる高効率化のためには、可視域から近赤外域に至る幅広い太陽光スペクトルに適合した光吸収材料を用い、生成した励起子を効率良く捕集して電荷分離界面に誘導することが必要とされている。この課題を克服する方法として、3 元ブレンド素子が近年注目されるようになってきた。本論文は、相界面モデルとなる積層薄膜を作製して高分子薄膜中での励起子拡散・捕集効率を定量的に求めることを可能にするとともに、高効率化のためにエネルギー移動が果たす重要な役割を明らかにしている。また広バンドギャップ D 材料と狭バンドギャップ D 材料に加えて A 材料からなる 3 元ブレンド型薄膜太陽電池を作製し、励起子捕集のメカニズムと光電変換効率の増強効果を研究した成果を論文としてまとめている。本論文は、序論を含め 6 章からなっている。</p> <p>第 1 章は序論であり、本研究に至る背景と目的、および励起子捕集に関する本論文の概要について述べている。</p> <p>第 2 章では、フラーレン誘導体に 2 個の架橋性スチリル基を導入した化合物を合成し、製膜後に熱架橋させることで、不溶性の A 層として働くフラーレン薄膜を作製することに成功した。平滑な表面をもつ A 層上に、D 材料である共役高分子をスピンコートすることにより、2 層膜からなる D/A モデル界面を実現した。この章では poly[2,7-(9,9-didodecylfluorene)-alt-5,5-(4',7'-bis(2-thienyl)-2',1',3'-benzothiadiazole)] (PF12TBT) を D 高分子として採用し、様々な膜厚の PF12TBT 層を有する 2 層膜を光励起した。膜内に発生した励起子が D/A 界面に到達して電子移動消光を起こす確率を拡散モデルを用いて解析することにより、励起子拡散長を定量的に測定することに成功した。</p> <p>第 3 章では、優れた正孔輸送材料である poly(3-hexylthiophene) (P3HT) を D 層に、また前章で合成したフラーレン薄膜を A 層に用いた 2 層膜を作製した。さらに、P3HT と狭バンドギャップ高分子である poly[(4,4-bis(2-ethylhexyl)-dithieno[3,2-<i>b</i>:2',3'-<i>d</i>]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl] (PSBTBT) とからなる 2 層膜も作製した。前者は 2 層界面での電子移動を励起子消光機構としているのに対し、後者はエネルギー移動を消光機構としている。種々の膜厚をもつ P3HT 薄膜を光励起し、その蛍光消光率を解析することにより、P3HT 励起子の拡散長を実測することに成功した。その結果、電子移動機構のみが働くフラーレン薄膜を用いた場合は拡散長が 15 nm であったのに対し、エネルギー移動機構が働く PSBTBT 薄膜では 30 nm もの有効拡散長が得られた。励起</p>			

子拡散と長距離エネルギー移動が共に働くことにより、広範囲の励起子を効率よく界面に収集できることを示した。

第 4 章では、3 元ブレンド型高分子薄膜太陽電池を作製して、励起子捕集効率と電荷輸送能の向上による光電変換効率の増大効果を検討している。広バンドギャップであり可視域に吸収をもつ結晶性 P3HT と狭バンドギャップであり近赤外域に吸収をもつ非晶性 PSBTBT を D 材料として、さらにフラーレン誘導体である PCBM を A 材料として混合して製膜した。各成分は相分離を起こすものの、電荷輸送性に優れた結晶性 P3HT が大きなドメインを形成し、高い電荷輸送性を示した。通常、結晶ドメインのサイズが大きくなると励起子が相分離界面に到達できないため電荷分離効率が低下する。しかし PSBTBT を導入した 3 元ブレンド薄膜では、P3HT 励起子が PSBTBT への長距離エネルギー移動により効率よく捕集され、ほぼ全ての励起子が電荷生成に寄与することが分った。その結果、P3HT/PCBM、PSBTBT/PCBM の 2 元系と比較して高い変換効率 5.6% が得られた。このように適切な D・D・A からなる 3 元ブレンド薄膜をドメインサイズを制御して作製することにより、高効率の励起子捕集と電荷輸送を両立できることを明らかにした。

第 5 章では、P3HT/PCBM ブレンド薄膜に、第 3 成分として近赤外領域に吸収帯をもつ狭バンドギャップ分子を増感分子として導入した。低濃度 (3.4 wt%) の導入量にも関わらず短絡電流が大幅に増大し、素子の光電変換効率も P3HT/PCBM 2 元ブレンド膜と比較して約 20% 増加した。外部量子効率の励起波長依存性を調べたところ、増感分子が光吸収する近赤外領域の波長帯のみならず、P3HT が吸収する可視域の波長帯においても電荷生成の効率が大きく増大していた。また蛍光消光率も 3 元ブレンド膜の方が著しく高かった。これらの結果より、3 元ブレンド膜では P3HT に生成した励起子がエネルギー移動により効率よく増感分子に捕集され自由電荷の生成に寄与できることを示した。

第 6 章では、第 5 章とは逆に、狭バンドギャップ高分子である poly[2,3-bis-(3-octyloxyphenyl)-quinoxaline-5,8-diyl-*alt*-thiophene-2,5-diyl] (PTQ1) を D 材料とし、PCBM を A 材料とする素子に、可視域の光を吸収するトリフェニルアミン系低分子 TDCV-TPA を導入した 3 元ブレンド系を検討している。これは、主に近赤外領域に吸収をもつ狭バンドギャップ高分子が捕集できない可視域の光を TDCV-TPA が吸収して電荷生成に寄与させることを目的としている。その結果、3.2 wt% の TDCV-TPA 導入により、短絡電流が PTQ1/PCBM 2 元系の  $6.2 \text{ mA cm}^{-2}$  から 3 元系では  $7.6 \text{ mA cm}^{-2}$  まで、約 20% も増大することが認められた。外部量子効率を測定したところ、可視域から近赤外域までの広い波長範囲で電荷生成効率が増大していた。このように可視域に相補的な吸収波長をもつ適切な低分子を第 3 成分として導入する可視域増感という新方式により、励起エネルギー移動を経て光電流を著しく増強できることを示した。

最後に、3 元ブレンド型高分子薄膜太陽電池における励起子捕集と光電変換効率の増強効果について研究した本論文全体の成果を要約している。